

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 02523

(54) Nouvelle feuille thermoplastique renforcée par des fibres de verre.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). B 32 B 27/12, 5/08, 17/02; B 60 N 1/00; D 04 H 13/00.

(22) Date de dépôt..... 9 février 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 24 novembre 1980, n° 209.442.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 21 du 28-5-1982.

(71) Déposant : PPG INDUSTRIES, INC., résidant aux EUA.

(72) Invention de : John Alfred Baumann.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Harlé et Léchopiez,
21, rue de La Rochefoucauld, 75009 Paris.

La présente invention concerne des composites renforcés de résine thermoplastique-fibre de verre. Des composites de ce type ont obtenu un grand succès dans la préparation de pièces estampées pour divers usages, tels que des coquilles pour sièges de voiture, des carter de moteurs, des étuis pour instruments de musique et similaires. Dans la préparation de pièces estampées à partir de composites renforcés de résine thermoplastique-fibre de verre, le matériau composite est normalement chauffé pour rendre la résine coulable et le composite chauffé est placé dans une presse et moulé dans une matrice froide. Le procédé de façonnage de ces composites est décrit dans les brevets US 3 621 092 et 3 626 053.

On utilise des composites de résine et de fibres de verre qui possèdent, comme renforcement de fibres de verre, des mats de fibres de verre continues, qui ont été aiguilletés. Généralement, ces mats sont préparés par perforage d'un mat de fils de fibres de verre avec un grand nombre d'aiguilles barbelées pour enchevêtrer les fils et sectionner certains d'entre eux en courtes longueurs. Cette opération d'aiguilletage se traduit normalement par la formation de mats ayant une surface majeure comportant une densité élevée de pointes saillant de sa surface vers le haut, alors que la surface majeure opposée comporte un nombre très réduit de pointes.

Dans le passé, lorsqu'on a utilisé ces mats pour la production de stratifiés thermoplastiques, les stratifiés étaient formés en pliant les mats de renforcement dans les stratifiés, les surfaces à haute densité de pointes étant orientées dans la même direction. Les stratifiés produits par ce système ont donné des résultats satisfaisants avec des mats de fils pour lesquels on utilisait des fils de 50 filaments ou moins. Mais on a trouvé qu'en utilisant des fils de plus de 50 filaments pour faire des mats aiguilletés à partir de mats de fils continus, selon la pièce estampée recherchée, on obtient souvent de mauvais résultats. Spécifiquement, on a trouvé que des stratifiés préparés de façon classique, à partir de tels mats, gonflent excessivement

pendant le chauffage et les flans de composite chauffés ne remplissent pas bien souvent les matrices pendant un estampage à une pression adéquate normale.

La présente invention concerne des stratifiés renforcés par des fibres de verre, préparés à partir de mats de
5 fils continus aiguilletés, obtenus à partir de fils de 50 filaments ou plus par fil, lesquels stratifiés ne présentent plus de problème d'élévation excessive des stratifiés et fournissent des composites qui peuvent être estampés dans une
10 presse avec peu de, ou sans difficulté.

Les stratifiés selon l'invention sont caractérisés par le fait qu'ils contiennent au moins deux mats de fibres de verre, chacun des mats ayant une surface majeure qui comporte une densité élevée de pointes de fibres de verre saillant
15 vers l'extérieur. Les mats sont placés de telle sorte que les surfaces majeures de chaque mat contenant la densité élevée de pointes de fibres de verre sont opposées l'une à l'autre et, lorsqu'ils sont imprégnés avec une résine thermoplastique, ils fournissent un stratifié dont les surfaces à pointes des mats de renforcement sont situées immédiatement en
20 dessous des deux surfaces majeures du stratifié.

La présente invention concerne une feuille de résine thermoplastique renforcée par des fibres de verre, qui comprend une résine thermoplastique et au moins deux mats de
25 fils de fibres de verre continus, aiguilletés, chaque mat ayant une première surface majeure supportant des pointes et la seconde surface majeure opposée de chaque mat supportant un nombre restreint de pointes, lesdits mats étant imprégnés avec une résine thermoplastique et ayant leur première
30 re surface majeure adjacente à la surface de ladite feuille thermoplastique.

Selon une variante, la feuille de résine thermoplastique selon la présente invention comprend une première surface thermoplastique, une surface de verre à pointes en dessous de la première surface thermoplastique, la première
35 surface dite à pointes étant une partie intégrale d'un mat de fibres de verre qui a une surface opposée sans pointes,

un second mat ayant une surface sans pointes face à la surface sans pointes dudit premier mat et une surface opposée à pointes, ladite surface à pointes du second mat étant en dessous de la surface opposée de ladite première surface thermoplastique.

L'invention concerne aussi un produit stratifié qui comprend deux mats de fibres de verre, lesdits mats étant construits à partir de fils continus qui ont été aiguilletés et qui ont une surface à pointes et une surface sans pointes, les mats étant orientés dans le stratifié pour faire en sorte que la surface à pointes de chaque mat soit tournée vers la surface du stratifié et les mats étant imprégnés avec une résine thermoplastique afin de fournir un stratifié ayant des surfaces de résine thermoplastique.

L'invention va être maintenant décrite en référence aux dessins annexés qui représentent respectivement :

Fig. 1, une illustration schématique d'un mat de fils continus aiguilleté, utilisé pour le renforcement d'un stratifié ;

Fig. 2, une illustration schématique d'un arrangement en plis pour deux mats de renforcement utilisés dans le renforcement d'un stratifié, tel que réalisé selon l'invention ;

Fig. 3, une illustration schématique d'un arrangement en plis pour deux mats de renforcement utilisés pour le renforcement d'un stratifié, tel que réalisé dans la technique antérieure ;

Fig. 4, une illustration schématique d'un procédé de fabrication pour utiliser l'arrangement en plis de la fig. 2 afin de produire des stratifiés selon l'invention.

Les mats de fils de fibres de verre continus, aiguilletés, utilisés pour la fabrication des stratifiés selon l'invention sont obtenus en aiguilletant des mats de fils continus qui ont été formés à partir de fils continus ayant au moins 50 filaments de verre par fil. Généralement, les fils utilisés pour préparer le mat de fils continus pour l'aiguilletage contiennent de 75 à 125 filaments, de préférence 100. Des mats contenant des fils continus ayant des nombres supérieurs de filaments, c'est-à-dire de 125 à 250 ou plus

entrent dans le cadre de l'invention. Les fils utilisés pour faire le mat de fils continus contiennent généralement sur les fils des ingrédients d'ensimage ou d'apprêtage qui sont compatibles avec la résine thermoplastique dans laquelle le mat doit être utilisé. Des apprêts typiques utilisés pour les fils qui sont formés en mat pour être utilisés dans les stratifiés de polypropylène par exemple sont décrits dans le brevet US 3 849 148. Lorsqu'on utilise des résines autres que le polypropylène, l'apprêt peut avoir une composition chimique différente pour rendre les fils compatibles avec le système de résine.

Dans la fabrication des fils de verre utilisés pour faire un mat, on pouvait avoir recours à des fils ayant des filaments de diamètres différents. Des filaments typiques utilisés dans la préparation des fils sont ceux dont les diamètres sont compris entre G et T.

Les résines thermoplastiques typiques, qui conviennent aux fins de l'invention sont des homopolymères et copolymères de résines, telles que : (1) des résines vinyliques formées par la polymérisation des halogénures de vinyle ou par la copolymérisation d'halogénures de vinyle avec des composés polymérisables insaturés, par exemple des esters vinyliques, des acides alpha, bêta-insaturés, des esters alpha, bêta-insaturés, des cétones, alpha, bêta-insaturées, des aldéhydes alpha, bêta-insaturés, et des hydrocarbures insaturés tels que les butadiènes et les styrènes ; (2) des poly-alpha-oléfines, telles que le polyéthylène, le polypropylène, le polybutylène, le polyisoprène et similaires, comprenant des copolymères de poly-alpha-oléfines ; (3) des résines phénoxy ; (4) des polyamides, tels que le polyhexaméthylène adipamide ; (5) des polysulfones ; (6) des polycarbonates ; (7) des polyacétyles ; (8) l'oxyde de polyéthylène ; (9) les polystyrènes, y compris les copolymères de styrène avec des composés monomères, tels que l'acrylonitrile et le butadiène ; (10) des résines acryliques, telles que par exemple les polymères d'acrylate de méthyle, d'acrylamide, de méthylacrylamide, d'acrylonitrile et leurs copolymères avec le styrène, les

vinyl pyridines, etc... ; (11) le néoprène ; (12) les résines d'oxyde de polyphénylène ; (13) des polymères, tels que le téréphtalate de polybutylène et le téréphtalate de polyéthylène ; et (14) des esters cellulosiques comprenant le nitrate, l'acétate, le propionate, etc... Cette liste n'est
5 nullement exhaustive, mais a simplement pour but d'illustrer la vaste gamme de matériaux polymères qui peuvent être utilisés aux fins de la présente invention.

Il est également évident que des matières de charge
10 inertes peuvent être utilisées dans les résines thermoplastiques, si cela est souhaitable. Ces matières de charge peuvent être l'une quelconque d'une gamme de matières de charge classiques pour résines, connues dans la technique ; le talc, le carbonate de calcium, les argiles, les terres de diatomée
15 représentant quelques-unes de celles qui sont typiquement utilisées.

Les mats aiguilletés de fils de verre continus, utilisés dans les stratifiés selon l'invention, sont préparés en faisant passer un mat de fils de verre continus, non-liés, à
20 travers un métier à feutrer ou une machine à aiguilleter, équipée d'aiguilles barbelées. Pendant le passage à travers la machine à aiguilleter, le mat est perforé par une série de rangées de ces aiguilles pour enchevêtrer les fils de verre et sectionner les fils afin de fournir un mat mécaniquement
25 assemblé contenant des fils et des filaments courts. Lorsque toutes les barbelures des aiguilles sont placées dans même direction sur les aiguilles, l'aiguilletage fournit également une structure de mat cohésive, dont une surface majeure comporte une accumulation dense de fibres saillant
30 de la surface et dont la seconde surface majeure contient des fibres saillant de la surface, mais a un moins grand nombre de fibres que la surface majeure dense.

Les fibres saillantes sur les surfaces majeures des mats sont appelées ci-après des "pointes".

35 Un procédé de préparation de mats aiguilletés à partir de fils continus, alimentés par des bobines, ou provenant directement d'une douille de fabrication des fibres de verre

est décrit dans le brevet US 4 158 557 de la demanderesse. La machine à aiguilleter ou le métier à feutrer peut être l'une quelconque des unités commercialement disponibles d'une dimension suffisante pour s'adapter à la largeur du mat de
5 fils de verre continus à aiguilleter. La demanderesse, en préparant des mats pour les stratifiés selon l'invention, a utilisé avantageusement un caisson à fibres modèle 44, fabriqué par J. Hunter Machine Co., North Adams, Massachusetts.

Généralement, les aiguilles utilisées sont des aiguilles
10 en acier, de forme triangulaire, avec neuf barbes pour saisir les fils lorsque les aiguilles pénètrent dans le mat, et libérer le matériau saisi lorsque les aiguilles sortent du mat. Les diamètres des aiguilles sont compris généralement entre 0,6 et 1,2 mm et les mats sont perforés pour fournir une densité de perforation comprise entre 100 et 400 pénétrations
15 par $6,45 \text{ cm}^2$ de surface ou plus.

Les mats de fils de verre continus qui sont aiguilletés de la manière présentement décrite émergent généralement de la machine à aiguilleter en un état cohésif et ont une intégrité mécanique suffisante leur permettant d'être manipulés
20 sans déformation de leur forme généralement plate. De façon caractéristique, ils contiennent deux surfaces majeures, deux bords latéraux et un bord de tête. Le bord postérieur du mat est obtenu lorsque le mat est coupé après avoir atteint une
25 longueur désirée. Dans un procédé de fabrication typique, le mat de fils continus est formé en continu et alimenté en continu sur la machine à aiguilleter. Il est plié dans des boîtes pour être utilisé pour le laminage ou est enroulé sur de grands rouleaux pour le même usage, à des longueurs appropriées.
30

Après avoir été aiguilletés, les mats de fils de verre continus ont généralement un aspect du type représenté sur la figure 1 du dessin annexé. Généralement, comme on peut le voir sur la figure 1, le mat 1 a une surface dense de
35 pointes 2 sur une de ses surfaces majeures. La seconde surface majeure comporte également des pointes, mais en nombre substantiellement réduit. Le nombre de pointes 3 sur la sur-

face moins dense a tendance à être d'environ 25 à 50 % inférieur à celui apparaissant sur la surface dense. Tel qu'utilisé dans la présente description, le terme "surface à pointes" désigne donc la surface majeure dense du mat et le terme "surface sans pointes" désigne la surface majeure du mat ayant une densité moindre de pointes.

La figure 2 montre un arrangement de deux mats du type représenté sur la figure 1, tels qu'ils sont disposés lorsqu'ils sont utilisés pour renforcer un stratifié de résine thermoplastique. Tel qu'on peut le voir sur la figure 4, les mats 1 sont alimentés dans une zone de stratification entre deux courroies 10 et 9 qui se déplacent sur les rouleaux 12 et 11 respectivement. Deux couches de résine 4 et 5 passent avec les deux mats 1 entre les courroies 10 et 9. Les mats 1 reçoivent une résine extrudée 7 entre eux avant d'être comprimés par les courroies 10 et 9. Cet extrudat 7 est généralement sous la forme d'une couche de résine sur toute la largeur des mats 1 et est constamment fourni au système à partir de l'extrudeuse 6 et de sa filière associée 8.

Comme on peut le voir nettement sur la figure 4, les surfaces majeures denses ou à pointes de chacun des mats 1 sont opposées l'une par rapport à l'autre et chacune fait face à la couche de revêtement 4 ou 5 appliquée entre les mats 1 et les courroies respectives 10 et 9. Les surfaces sans pointes des mats 1 se font face et l'extrudat est intercalé entre elles lorsqu'elles passent dans la machine de stratification (non représentée) où les entraînent les courroies 10 et 9 avec la résine et les mats.

Les couches de revêtement 4 et 5, les mats 1 et l'extrudat 7 sont généralement stratifiés par application sur eux d'une pression par l'intermédiaire des courroies 10 et 9. Les températures dans la zone de stratification sont maintenues suffisamment élevées pour assurer la fusion progressive des feuilles de revêtements 4 et 5. Les temps de séjour ne sont pas critiques, mais doivent être suffisamment longs pour être sûr que les résines imprègnent correctement les mats 1. Le composite résine-verre soigneusement imprégné est alors refroidi, tout en maintenant la pression sur le compo-

site jusqu'à ce que la résine soit solidifiée. Le produit résultant est une feuille de résine ayant en dessous de ses deux surfaces majeures un mat de fils de verre continus, aiguilleté, ayant une surface à pointes.

- 5 Le stratifié ou composite est représenté tel que préparé avec des feuilles de revêtements 4 et 5 dans le mode de réalisation préféré de la figure 4, mais on peut également préparer des stratifiés ou des composites de résines thermoplastiques en utilisant uniquement l'extrudat 7. Il est également
- 10 possible d'utiliser une extrudeuse avec des filières multiples et de fournir trois couches d'extrudat, une sur chaque côté des mats 1 et la troisième au centre des mats 1.

L'invention ayant été décrite en détail, on comprendra que l'on peut y apporter des modifications sans ^{se}départir de

15 son esprit, ni sortir de son cadre.

REVENDEICATIONS

1. Feuille de résine thermoplastique renforcée par des fibres de verre, caractérisée en ce qu'elle comprend une résine thermoplastique et au moins deux mats de fils de fibres de verre continus, aiguilletés, chaque mat ayant une première surface majeure supportant des pointes et la seconde surface majeure opposée de chaque mat supportant un nombre restreint de pointes, lesdits mats étant imprégnés avec une résine thermoplastique et ayant leur première surface majeure adjacente à la surface de ladite feuille thermoplastique.

2. Feuille de résine thermoplastique renforcée par des fibres de verre, caractérisée en ce qu'elle comprend une première surface thermoplastique, une surface de verre à pointes en dessous de la première surface thermoplastique, la première surface dite à pointes étant une partie intégrale d'un mat de fibres de verre qui a une surface opposée sans pointes, un second mat ayant une surface sans pointes face à la surface sans pointes dudit premier mat et une surface opposée à pointes, ladite surface à pointes du second mat étant en dessous de la surface opposée de ladite première surface thermoplastique.

3. Produit stratifié caractérisé en ce qu'il comprend deux mats de fibres de verre, lesdits mats étant construits à partir de fils continus qui ont été aiguilletés et qui ont une surface à pointes et une surface sans pointes, les mats étant orientés dans le stratifié pour faire en sorte que la surface à pointes de chaque mat soit tournée vers la surface du stratifié et les mats étant imprégnés avec une résine thermoplastique afin de fournir un stratifié ayant des surfaces de résine thermoplastique.

4. Feuille de résine thermoplastique selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que la résine thermoplastique est choisie parmi le "nylon", le polypropylène, le téréphtalate de polybutylène, le téréphtalate de polyéthylène et le polyéthylène.

5. Produit selon la revendication 3, caractérisé en ce que la résine thermoplastique est choisie parmi le "nylon", le polypropylène, le téréphtalate de polybutylène, le téréphtalate de polyéthylène et le polyéthylène.



FIG. 1

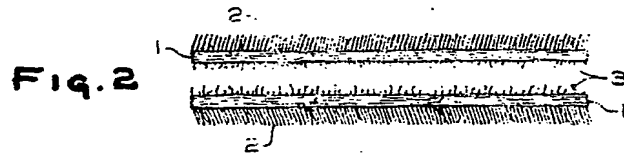


FIG. 2

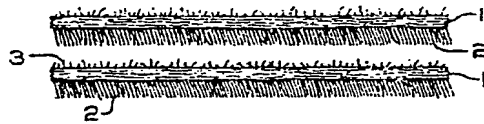


FIG. 3

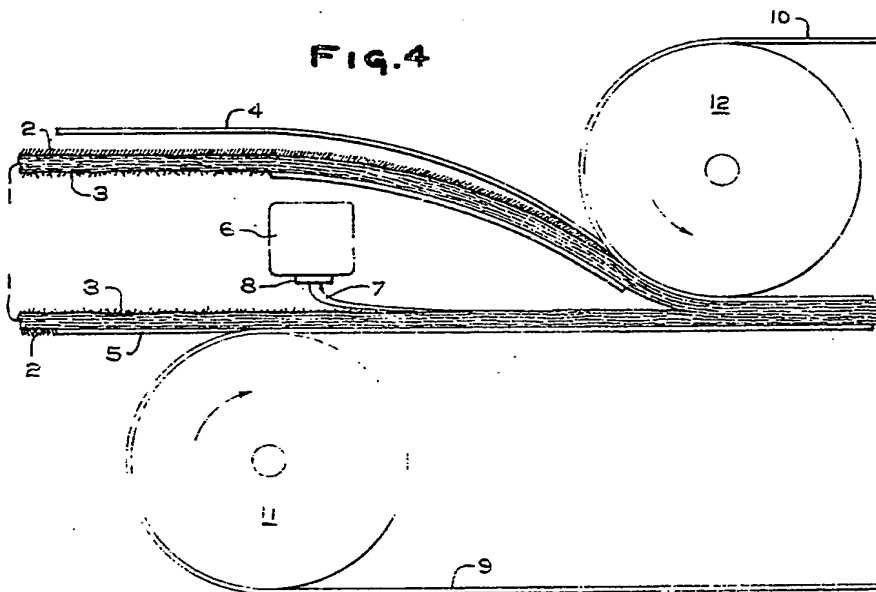


FIG. 4